

⑪ 公開特許公報 (A)

昭64-79253

⑤Int.Cl.⁴C 08 L 63/00
61/14
H 01 L 23/30

識別記号

NJS
LNB

庁内整理番号

7602-4J
2102-4J
6835-5F

⑩公開 昭和64年(1989)3月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑪発明の名称 電子部品封止用エポキシ樹脂成形材料

⑪特願 昭62-236976

⑪出願 昭62(1987)9月21日

⑪発明者 澄 武 志 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑪出願人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

⑪代理人 弁理士 廣瀬 章

明細書

1. 発明の名称

電子部品封止用エポキシ樹脂成形材料

2. 特許請求の範囲

1. エポキシ樹脂100重量部に対し、フェノール1.0モルに対しホルムアルデヒド(1)0.3～0.6モルをpH2以下で反応させた後メラミン0.05～0.2モルおよびホルムアルデヒド(2)0.05～0.2モルを加えpH8～10で反応させて得られるメラミン変性フェノールノボラック樹脂20～100重量部を配合したことを特徴とする電子部品封止用エポキシ樹脂成形材料

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は耐熱性に優れた電子部品封止用エポキシ樹脂成形材料に関する。

(従来の技術)

従来、コイル、コンデンサ、トランジスタ、ICなど電子部品封止用としてフェノールノボ

ラック樹脂を硬化剤としたエポキシ樹脂成形材料が広く用いられている。

電子部品のパッケージはICに代表される上位に小形、薄形化の傾向にあり、冷熱サイクル時にパッケージクラックが発生するという問題を生ずる。この原因是、インサート品と封止用成形材料の温度変化による寸法変化量に差があり歪が発生するためである。封止用成形材料の熱膨張係数はガラス転移点(以下Tgと略す)を境に大幅に変わり、Tg以上では大きくなる。封止用成形材料の歪を小さくするにはTgを高くすることが必要である。Tgを高くするには一般に活性の強い触媒を使用する方法が行われているが耐熱性が低下する欠点がある。また、特開昭56-22321号公報、特開昭57-34121号公報に示されるような多価フェノール変性ノボラックを使用する方法では硬化性が悪くなるという欠点がある。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明はかかる状況に歯みなされたものであ

って、耐熱性、耐湿性、硬化性に優れる T_g の高い封止用エポキシ樹脂成形材料を提供せんとするものである。

(問題点を解決するための手段)

かかる目的は本発明によれば、エポキシ樹脂に硬化剤としてフェノール 1.0 モルに対しホルムアルデヒド(1) 0.3 ~ 0.6 モルを pH 2 以下で反応させた後メラミン 0.05 ~ 0.2 モル及びホルムアルデヒド(2) 0.05 ~ 0.2 モルを加え pH 8 ~ 10 で反応させたメラミン変性フェノールノボラックを配合することにより達成される。本発明によれば従来のノボラックを硬化剤とした場合に比較し T_g を 15°C 以上高くすることができます。以下本発明を詳細に説明する。

ホルムアルデヒド(1)はフェノール 1.0 モルに対し 0.3 ~ 0.6 モル使用される。0.3 モル未満では収率が低くなり、0.6 モルを越えると樹脂が高分子化するため好ましくない。フェノールとホルムアルデヒド(1)の反応は pH 2 以下で行われる。pH が 2 を越えると反応が遅くなり好ましくない。

酸カリウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン等が使用できるが特に限定されるものではない。メラミン変性フェノールノボラックは、反応途中又は反応後水洗を行い、イオン性不純物を除去すると耐湿性が改良され好ましい。また、反応後減圧濃縮や水蒸気蒸留などにより未反応フェノール、未反応ホルムアルデヒドを除去する方が好ましい。未反応物が多いと T_g が低下したり、耐湿性が悪くなる等の問題が生ずる。

本発明に用いられるエポキシ樹脂はフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂など一般のエポキシ樹脂であり特に限定されるものではない。エポキシ樹脂に対するメラミン変性フェノールノボラックの配合量は特に限定されるものではないが、エポキシ樹脂 100 重量部に対し 20 ~ 100 重量部とすることが好ましい。

ましくない。pH 調整には、塩酸、シュウ酸、硫酸、リン酸、パラトルエンスルホン酸等が使用できるが特に限定されるものではない。

ホルムアルデヒドとしてはホルマリン、パラホルムアルデヒドなどが用いられる。

メラミンはフェノール 1.0 モルに対し 0.05 ~ 0.2 モル使用される。0.05 モル未満では T_g 向上効果が小さく、0.2 モルを越えると耐湿性が低下するため好ましくない。ホルムアルデヒド(2)はフェノール 1.0 モルに対し 0.05 ~ 0.2 モル使用される。0.05 モル未満ではメラミンの反応が不十分で、0.2 モルを越えると樹脂が高分子化したりゲル化したりするため好ましくない。

メラミン及びホルムアルデヒドを加えた後の反応は pH 8 ~ 10 で行なわれる。pH が 8 ~ 10 でないとゲルが生成したり、均一な生成物が得られなくなるため好ましくない。

pH 調整には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭

本発明の電子部品封止用エポキシ樹脂成形材料には硬化促進剤、充填剤も併用することができる。硬化促進剤としては、イミダゾール類、3級アミン、BF₃-アミンコンプレックス、有機ホスフィン類などが挙げられる。また、充填剤としてはシリカ、石英ガラス粉、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、クレー、マイカ、ガラス纖維などが挙げられ、通常樹脂に対して 40 ~ 70 容量% 用いられる。

本発明の成形材料にはその他の添加剤としてシリコーンなどの可撓剤、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、エステル系ワックスなどの離型剤、カーボンブラックなどの着色剤、エポキシシラン、アミノシラン、ビニルシラン、アルキルシラン、有機チタノート、アルミニウムアルコートなどのカップリング剤、難燃剤、表面処理剤などを添加することができる。

以上のような原材料を用いて本発明の電子部品封止用エポキシ樹脂成形材料を作製する一般

的な方法としては、所定の配合量の原材料混合物をミキサーなどによって充分混合した後、熱ロール、押出し機などによって混練し、冷却、粉碎することによって成形材料を得ることができる。本発明で得られる成形材料を用いて、電子部品を封止する方法としては、低圧トランスマッファ成形法が最も一般的であるが、インジェクション成形、圧縮成形、注型などによっても可能である。

(実施例)

以下本発明の実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらの例によりなんら限定されるものではない。

(樹脂Aの製造)

搅拌機、温度計、還流冷却機、水蒸気蒸留装置を備えた2ℓ四ツロフラスコに、フェノール470g、37%ホルマリン(I)162gを加え、1N塩酸でpH1.0に調整した。オイルバス上で昇温し、還流温度で2時間反応後50℃まで冷却した。メラミン44g、37%ホルマリン

み還流温度まで昇温した。還流温度で反応液が乳化するまで反応させた後蒸留純水470gを加え、80～85℃で30分間水洗を行った。搅拌を停止し、30分間放置後デカンテーションにより上層の水層を除去した。この水洗操作をもう一度行った後昇温を行い、温度150～160℃、真空度50～100Torrの条件で真空水蒸気蒸留を4時間行い、フェノールノボラック780gを得た。

(カテコールノボラックの製造)

樹脂Aの製造に用いたフラスコと同様のフラスコ中にカテコール550g、37%ホルマリン162g、蒸留純水550g、シュウ酸0.63gを仕込み還流温度まで昇温した。還流温度で4時間反応後昇温を行い、温度150～160℃、真空度50～100Torrの条件で真空水蒸気蒸留を8時間行い、カテコールノボラック331gを得た。

(実施例1)

エポキシ当量220、軟化点78℃のクレゾ

(2) 41gを加えた後、30%トリメチルアミン水溶液20gを加えpHを8.5に調整した。再び昇温し、還流温度で3時間反応させた後、蒸留水470gを加え、攪拌しながら80～85℃で30分間水洗を行った。攪拌を停止し、30分間放置後、デカンテーションにより上層の水層を除去した。この水洗操作をもう一度行った後昇温を行い温度150～160℃、真空度50～100Torrの条件で真空水蒸気蒸留を4時間行い樹脂A307gを得た。

(樹脂Bの製造)

メラミンの量を63gとした以外は樹脂Aの製造と同様の操作を行い樹脂B315gを得た。

(樹脂Cの製造)

メラミンの量を95gとした以外は樹脂Aの製造と同様の操作を行い樹脂C334gを得た。

(フェノールノボラックの製造)

樹脂Aの製造に用いたフラスコと同様のフラスコ中にフェノール940g、80%バラホルムアルデヒド225g、1N塩酸4mℓを仕込

ールノボラック型エポキシ樹脂80重量部、エポキシ当量375、軟化点80℃、臭素含有量48重量%の臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂20重量部、樹脂A33重量部、ベンジルジメチルアミン1.5重量部、カルナバワックス2重量部、三酸化アンチモン8重量部、カーボンブラック1.5重量部、トーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン3重量部、溶融シリカ360重量部を配合し、10インチ径の加熱ロールを使用して混練温度80～90℃、混練時間7分の条件で混練した。その後、朋来式粉碎機を用いて粉碎し、エポキシ樹脂成形材料を作製した。

(実施例2)

樹脂Aを樹脂Bに変えた以外は実施例1と同じ条件でエポキシ樹脂成形材料を作製した。

(実施例3)

樹脂Aを樹脂Cに変えた以外は実施例1と同じ条件でエポキシ樹脂成形材料を作製した。

(比較例1)

樹脂A33重量部をフェノールノボラック41重量部に変えた以外は実施例1と同じ条件でエ

ポキシ樹脂成形材料を作製した。

〔比較例2〕

ベンジルジメチルアミンを2-フェニル-4-メチルイミダジールに変えた以外は比較例1と同じ条件でエポキシ樹脂成形材料を作製した。

〔比較例3〕

樹脂A 3 3 重量部をカラコールノボラック23

重量部に変えた以外は実施例1と同じ条件でエポキシ樹脂成形材料を作製した。

本発明の効果を比較するため、得られた各エポキシ樹脂成形材料の一般特性を測定した。結果を表1に示す。なお一般特性の測定は下記の方法によって行った。

試験方法

ゲルタイム：今中製作所製J S R型キュラストーメータを用い、温度180°Cで測定した。

スパイラルフロー：BMMI 1-66に準じ、全型温度180°C、移送圧70 kgf/cm²の条件で測定した。

Tg：理学電機製TMA装置を用い、温度一

線形強曲線を測定し、屈曲点の温度をTgとした。

体積抵抗率：耐湿性と比較するため121°C、100時間のプレッシャックカーテスト(PCT)を行った後、JIS K 6911に準じて測定した。

表 1

		実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例
項目	単位	1	2	3	1	2	3
ゲルタイム	s	24	20	21	28	21	41
スパイラルフロー	cm	100	96	80	104	71	95
Tg	°C	173	175	175	158	168	178
体積抵抗率	Ω·cm	2.7×10 ¹⁰	1.0×10 ⁹	1.0×10 ⁹	3.4×10 ⁹	4.2×10 ⁹	1.1×10 ⁹

表1から明らかに如く、本発明の実施例による成形材料は従来の成形材料である比較例1と比較してTgが大幅に高く、耐熱性が良好であることが分かる。比較例2は高活性の硬化促進剤を使用した場合であるがPCT後の体積抵抗率が低く耐湿

性が劣る。比較例3は多官能のカテコールノボラックを使用した場合であるが、Tgは高いもののゲルタイムが長く硬化性が劣る。したがって、本発明による電子部品封止用エポキシ樹脂成形材料は、耐湿性、硬化性を維持しつつ、Tgを高くすることができます。

(発明の効果)

以上詳細に説明したように、本発明によれば耐湿性、硬化性を低下させずにTgが高く、耐熱性が良好な電子部品封止用エポキシ樹脂成形材料を得ることができ、その工業的価値は大である。

代理人弁理士 廣瀬 章

